



NUMERO DE PUBLICATION : 1003847A3

NUMERO DE DEPOT : 8901357

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: G03C

Date de délivrance : 30 Juin 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 19 Décembre 1989 à 14h05
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED
4-2 Marunouchi-3-chome, Chiyoda-ku, TOKYO(JAPON)

représenté(e)(s) par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes), Boulevard
Paepsem 18 E - B 1070 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION DE MATERIAUX PHOTSENSIBLES POUR PROCESSUS DE TRANSFERT PAR DIFFUSION.

Priorité(s) 16.06.89 JP JPA01153789

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 30 Juin 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


W. P. L.
Directeur.

PROCEDE DE PRODUCTION DE MATERIAUX PHOTOSENSIBLES POUR
PROCESSUS DE TRANSFERT PAR DIFFUSION

1 HISTORIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un matériau pour un processus de transfert par diffusion d'un complexe d'argent et, en particulier, pour un matériau négatif pour développement par transfert par diffusion d'un complexe d'argent.

Dans le processus de transfert par diffusion d'un complexe d'argent on utilise un matériau négatif comprenant généralement un support, une couche d'émulsion d'halogénure d'argent appliquée sur celui-ci, un matériau positif comprenant un support, une couche recevant l'image et contenant des noyaux de développement physique appliqués sur celui-ci et une solution de traitement contenant un solvant d'halogénure d'argent.

15 Ceci signifie que l'halogénure d'argent de la partie exposée du matériau négatif exposé est développé avec un agent de développement dans la solution de traitement, ou bien le matériau négatif (développement chimique) et, simultanément, l'halogénure d'argent de la partie non exposée réagit avec le solvant d'halogénure d'argent pour former un sel complexe d'argent soluble qui diffuse dans le matériau positif et qui est déposé sous forme de noyaux de développement physique du matériau positif (matériau recevant l'image) pour former
25 une image à l'argent. Dans le processus de transfert par

diffusion d'un complexe d'argent de ce type, les qualités de l'image finalement obtenue telles que la densité d'image, la coloration de celle-ci, son contraste et les possibilités de stockage de la copie reproduite ainsi
5 obtenue sont des facteurs importants. Un original à tonalité continue est reproduit sur le matériau recevant l'image pour certaines applications, mais un contraste, une netteté et un pouvoir de résolution plus élevé sont requis lorsqu'on a besoin d'une copie mère pour la
10 reproduction de documents, d'imprimés ou la réalisation de clichés. D'autre part, les procédés récents de développement par transfert par diffusion de complexes à l'argent nécessitent une efficacité de transfert améliorée, c'est-à-dire l'achèvement du transfert en
15 5 à 15 secondes, si bien qu'il faut réaliser une densité de transfert suffisante en un temps réduit.

Dans un mode de réalisation pour mettre en oeuvre le processus de transfert par diffusion de complexe décrit dans les brevets britanniques
20 n° 1,000,115, 1,012,476, 1,017,273 et 1,042,477, une couche d'émulsion d'halogénure d'argent photosensible ou une couche recevant l'image contient l'agent de développement et, par conséquent, la solution de traitement utilisée au stade du développement ne contient
25 essentiellement pas d'agent de développement, c'est-à-dire que l'on utilise une solution d'activation du type dit alcalin.

Lorsqu'on utilise une solution de traitement de ce genre, l'agent de développement contenu dans le
30 matériau doit être présent en quantité suffisamment grande pour permettre un développement suffisant de l'halogénure d'argent exposé et non exposé.

Le brevet U.S. n° 4,032,526 a décrit la préparation d'un matériau photosensible pour le transfert
35 par diffusion d'un complexe d'argent qui contient, de

manière stable, une grande quantité d'agent de développement en créant une sous-couche anti-halogénéation qui contient un agent de développement à l'hydroxybenzène tel que l'hydroquinone et une couche d'émulsion à
5 l'halogénure d'argent sur un support en papier enduit d'une résine de polyoléfine sur les deux faces, avec une quantité de colloïde hydrophile dans la couche inférieure supérieure à celle dans la couche d'émulsion.

Un matériau photosensible de ce genre utilisé
10 pour les processus de transfert par diffusion et contenant un agent de développement devrait présenter une meilleure perméabilité à la solution activée alcaline à cause du développement chimique dans la couche d'émulsion d'halogénure d'argent et du développement
15 physique provoqué par la diffusion de l'agent de développement dans la couche recevant l'image du matériau positif qui doivent se produire simultanément. Toutefois, le colloïde hydrophile (qui est généralement un gel) subit des modifications de ses propriétés parce que
20 l'agent de développement entrave le durcissement de la couche colloïde hydrophile avec un durcisseur, ce qui donne lieu aux défauts suivantes : la perméabilité à la solution activée alcaline devient trop élevée et la reproductibilité de l'image est moins bonne; si la
25 quantité de durcisseur est augmentée pour résoudre ce problème, la viscosité de la solution d'enduction augmente ou le durcissement se produit progressivement au cours de la période de stockage du matériau photosensible, et ceci donne donc lieu à une diminution de
30 la densité de transfert maximale ou à une diminution du contraste de l'image en cours de traitement, à savoir lorsqu'on traite avec une solution d'activation alcaline épuisée.

Une tentative pour améliorer les possibilités
35 de traitement a été proposée par le brevet américain

n° 4,632,896 qui suggère une solution de traitement, mais l'amélioration du matériau photosensible est également requise.

5 ABREGE DE L'INVENTION.

La présente invention a pour objet de proposer un matériau photosensible pour un processus de transfert par diffusion qui peut assurer de manière stable des caractéristiques telles que densité maximale élevée,
10 contraste élevé et bonne reproductibilité de l'image, en utilisant soit une solution de traitement fraîche juste après sa préparation, soit une solution de traitement épuisée même après stockage prolongé du matériau photosensible, qui contient l'agent de développement à
15 l'hydroxybenzène.

D'autres objectifs de la présente invention apparaîtront clairement à l'examen de la description ci-après.

Les objectifs précités ont été atteints en
20 créant un matériau photosensible pour processus de transfert par diffusion qui est soumis à un traitement en contact avec un matériau recevant l'image dans une solution de traitement par transfert par diffusion d'un complexe d'argent, caractérisé en ce qu'au moins une
25 couche d'émulsion d'halogénure d'argent et une couche colloïde hydrophile, qui sont perméables à l'eau, sont placées sur un support qui contient un agent de développement à l'hydroxybenzène; lorsque le côté revêtu de la couche d'émulsion est immergé dans une solution
30 aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,1N à 20°C pendant une minute, la quantité de la solution absorbée par les couches est de 3,5 - 7,0 ml par 1 g de colloïde hydrophile; et le support est un support en papier qui est enduit de résine de polyoléfine sur les deux côtés et
35 qui a une teneur en eau de 5,5 à 7,5%.

DESCRIPTION DE L'INVENTION.

La présente invention sera décrite en détail ci-après.

La disposition préférée du matériau photo-sensible pour le transfert par diffusion propre à la présente invention comprend un support de papier enduit de résine de polyoléfine (appelé ci-après "papier RC") et, sur celui-ci, au moins une couche de base anti-halogénation et une couche d'émulsion d'halogénure d'argent telle que décrite dans le brevet U.S. n° 4,302,526.

Il est préférable que la couche d'émulsion d'halogénure d'argent contienne de 1,5 à 3 g/m² d'halogénure d'argent exprimé sous forme de nitrate d'argent et de 1 à 3 g/m² de colloïde hydrophile, et que la couche inférieure contienne de 2 à 6 g/m² de colloïde hydrophile.

On peut obtenir un matériau négatif de qualité supérieure, spécialement pour ce qui concerne la reproductibilité de l'image et les caractéristiques de traitement, en réglant la quantité totale de colloïde hydrophile dans la couche sur le côté de la couche d'émulsion d'halogénure d'argent du support à 5 à 8 g/m².

Si nécessaire, le matériau peut recevoir une couche de protection, une couche de détachement, une couche intermédiaire, etc.

L'agent de développement à base d'hydroxybenzène utilisé dans la présente invention comprend, par exemple, des hydroquinones telles que l'hydroquinone, la méthylhydroquinone et la chlorohydroquinone, ainsi que des composés du polyhydroxybenzène tels que le catéchol et le pyrogallol. Il est préférable d'utiliser l'agent de développement à base d'hydroxybenzène en combinaison avec des agents de développement à base de pyrazolidone tels que le 1-phényl-3-pyrazolidone, le 5-méthyl--1-phényl-3-pyrazolidone, 1-(3-tolyl)-3-pyra-

zolidone et le 4,4-diméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone.

La teneur en agent de développement à base d'hydroxybenzène est généralement de 0,3 à 3 g/m², de préférence de 0,5 à 2 g/m². Il est particulièrement
5 préférable que l'agent de développement soit contenu dans une couche inférieure, mais une partie de la totalité de celui-ci peut être contenue dans la couche d'émulsion d'halogénure d'argent.

Les 3-pyrazolidones peuvent être contenus, à
10 raison de 0,05 à 0,5 g/m² dans des couches facultatives.

La couche d'émulsion d'halogénure d'argent et la couche inférieure du matériau négatif et de la couche recevant l'image du matériau positif conformes à la présente invention contiennent au moins une substance
15 qui est un colloïde hydrophile comme, par exemple, la gélatine, les dérivés de la gélatine tels que la gélatine au phtalate, les dérivés de la cellulose tels que la carboxyméthylcellulose et l'hydroxyméthylcellulose et des polymères hydrophiles tels que la dextrine, l'amidon
20 soluble, l'alcool polyvinylique et l'acide polystyrène-sulfonique.

Ces couches de colloïde hydrophile sont durcies par au moins un durcisseur. Comme exemples de durcisseurs on peut citer les durcisseurs à l'aldéhyde tels que
25 formaline et glyoxal, les durcisseurs inorganiques tels que alun de chrome et alun de potasse, et les durcisseurs non aldéhydiques tels que ceux du type à halogène actif, ceux du type à oléfine active, du type à époxy et du type à l'aziridine. Les durcisseurs du type à halogène
30 actif comprennent ceux décrits dans les brevets belges n° 579.739 et 598.272, le brevet d'Allemagne occidentale n° 1.130.283, la demande de brevet d'Allemagne occidentale n° 1.900.791, les brevets U.S. n° 2.169.513, 2.732.303, 2.976.150, 2.976.152, 3.106.468, 3.542.549,
35 3.549.377, 3.645.743, 3.689.274 et 3.701.664, les brevets

britanniques n° 941.998, 974.723, 990.275, 997.635, 1.022.656, 1.072.008 et 1.167.207, ainsi que les brevets japonais Kokoku n° 39-16928 et 47-33380.

Les durcisseurs du type à oléfine active
5 comprennent ceux décrits dans les brevets d'Allemagne occidentale n° 872.153, 1.090.427, 1.100.942, 1.105.272 et 1.622.260, les brevets U.S. n° 2.579.871, 3.255.000, 3.490.911, 3.640.720, 3.642.486, 3.687.707 et 3.749.573, les brevets britanniques n° 994.869, 1.054.123,
10 1.115.164, 1.1548.263, 1.182.389 et 1.183.648 ainsi que les brevets japonais Kokoku n° 44-23238, 47-8736 et 47-25273.

Les durcisseurs du type à l'époxy comprennent ceux décrits dans le brevet belge n° 578.751, les brevets
15 d'Allemagne occidentale n° 1.085.663, 1.091.322 et 1.095.113, les brevets U.S. n° 2.726.162, 3.047.394, 3.091.513 et 3.179.517 ainsi que le brevet japonais Kokoku n° 34-7133.

Les durcisseurs du type à l'aziridine
20 comprennent ceux décrits dans le brevet belge n° 575.440, le brevet d'Allemagne occidentale n° 1.081.169, les brevets U.S. n° 2.327.760, 2.390.165, 2.950.197, 2.964.404, 2.983.611, 3.017.280, 3.220.848 et 3.549.378, le brevet britannique n° 797.321, le brevet italien
25 n° 572.862 ainsi que les brevets japonais Kokoku n° 33-4212 et 37-8790.

La quantité de durcisseur utilisée peut être modifiée dans la gamme d'environ 0,01 à 1,0 mmole par 1g de gélatine.

30 Afin que le matériau négatif de la présente invention puisse assurer de manière stable d'excellentes caractéristiques même après stockage prolongé après la préparation du matériau, il est spécialement préférable d'utiliser des durcisseurs du type sans aldéhyde.

35 Les types et les quantités précitées de dur-

cisseurs sont l'un des facteurs principaux qui gouvernent la quantité de solution absorbée sur le côté de l'émulsion d'halogénure d'argent, quoique la quantité de solution absorbée soit également influencée par la quantité et le type de gélification (par exemple, gélatine traitée à la chaux, gélatine traitée à l'acide, gélatine à faible teneur en calcium telles que décrites dans le brevet U.S. n° 4.605.609), le pH des couches, la teneur de l'agent de développement en hydroxybenzène, les additifs, les conditions d'enduction et de séchage et les conditions de chauffage de l'enduit.

Le matériau négatif de la présente invention est adapté de façon à ce que, lorsque les couches de colloïde hydrophile sur le côté de la couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sont immergées dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,1N à 20°C pendant une minute, la quantité de la solution absorbée dans les couches est comprise dans la gamme de 3,5 à 7 ml et, de préférence, de 4 à 6 ml pour 1 g de colloïde hydrophile. On a constaté que, si la quantité de solution absorbée est inférieure à cette gamme, il peut se produire tout spécialement une diminution de la densité de transfert ou une diminution du contraste lorsqu'on utilise une solution de traitement épuisée et, si la quantité est supérieure à cette gamme, la reproductibilité de l'image est sujette à diminution.

D'autre part, la quantité de solution absorbée dans la gamme précitée est en relation étroite avec la teneur en eau du papier RC et, si l'on règle la teneur en eau du papier RC à 5,5 - 7,5% et, de préférence à 6 - 7%, la quantité de solution absorbée peut être diminuée de manière sûre dans la gamme précitée pendant une période de stockage prolongée après la préparation du matériau négatif. Si la teneur en eau est en dehors de cette gamme, il est extrêmement difficile de régler la quantité

de solution absorbée du matériau négatif dans la gamme précitée voire même, si un réglage peut être réalisé, la quantité de solution absorbée est située en dehors de la gamme lorsque le matériau négatif est stocké et que les défauts précités se produisent.

Le substrat en papier RC utilisé pour le matériau négatif de la présente invention peut être constitué soit de pulpe de bois, soit contenir une pulpe synthétique à la polyoléfine préparée en transformant le polyéthylène, le polypropylène, etc. en fibres fines, de la manière décrite dans le brevet japonais Kokoku n° 40-28125 et dans le brevet japonais Kokai n° 46-3906. D'autre part, ce substrat peut contenir des agents de dimensionnement tels que colophane, cire, acides gras supérieurs, agents de dimensionnement synthétique à base de pétrole et autres additifs (tels que colorants, agents fluorescents, agents augmentant la résistance du papier).

Toutefois, il est préférable que le substrat de papier RC ne contienne pas d'agent augmentant la résistance tel que résine mélamine-formaldéhyde, qui peut dégager de l'aldéhyde. Le substrat de papier utilisé a normalement un poids de base d'environ 50 à 200 g/m².

L'enduit de polyoléfine sur le papier RC peut être constitué d'homopolymères des oléfines ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène et le poly-3-méthylbutène et les copolymères contenant de l'éthylène, du propylène ou du butène tels que le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, le copolymère de propylène et de chlorure de vinylidène et le copolymère de propylène et d'anhydride maléique. L'enduit de polyoléfine peut contenir, si nécessaire, des pigments inorganiques tels que oxyde de titane, oxyde de zinc, talc, argile, carbonate de calcium, silice, alumine, oxyde de magnésium, oxyde de zirconium, lithopone, céruse et terra de pipe,

séparément ou en combinant deux ou plusieurs de ces produits dans une proportion à choisir. La quantité de ces matières de charge est d'environ 5 à 30% en poids. Afin d'augmenter l'aptitude à la dispersion de ces pigments dans la polyoléfine, l'enduit de polyoléfine peut
5 contenir en outre différents agents tensioactifs, des agents dispersants comprenant des acides gras supérieurs ou les sels de ceux-ci, des agents de blanchiment optique, des agents antistatiques, des antioxydants, des absorbants d'ultraviolets et des antibrouillards, tels que
10 décrits dans le brevet japonais Kokai n° 49-102330. L'épaisseur de l'enduit de polyoléfine est normalement d'environ 10 à 100 microns et, spécialement, d'environ 15 à 50 microns.

15 La surface du papier RC peut être parfaitement lisse ou présenter une rugosité régulière, etc.

L'enduit de polyoléfine est le plus généralement un enduit de polyéthylène. Les matériaux de la couche de polyéthylène peuvent être classés en trois groupes,
20 à savoir polyéthylène à haute pression, polyéthylène à moyenne pression et polyéthylène à basse pression en fonction des différences de procédé de fabrication, et chacun de ces polyéthylènes peut être utilisé. Toutefois par exemple, le polyéthylène utilisé pour l'enduit de
25 polyéthylène du côté des couches photographiques telles que la couche d'émulsion d'halogénure d'argent (recto) est un polyéthylène à haute pression ayant une faible densité d'environ 0,90 à 0,94 g/m³, et le polyéthylène utilisé pour l'enduit de polyéthylène sur le côté opposé
30 (verso) est un polyéthylène à moyenne pression ou un polyéthylène à basse pression ayant une densité élevée, ou bien un mélange avec un polyéthylène à haute pression. La perméabilité à l'humidité de l'enduit de polyéthylène sur le recto peut subir différentes variations, suivant
35 le type de polyéthylène utilisé, les additifs contenus

dans l'enduit tels que les pigments inorganiques mentionnés ci-dessus, l'épaisseur de la couche, etc., mais est généralement d'environ 5 à 25 g/m² mesurés à 30±1°C, conformément à la méthode JIS Z0208 (méthode d'essai
5 pour perméabilité à l'humidité des matériaux d'emballage résistant à l'humidité).

La teneur en eau du papier RC peut être réglée, par exemple, par les méthodes suivantes. Lorsqu'on prépare le substrat en papier enduit de polyoléfine, le
10 séchage peut être contrôlé dans le sécheur, ou bien une zone de conditionnement de l'humidité est prévue après l'achèvement du séchage, de façon à régler la teneur en eau à 5,5 - 7,5%; un papier de substrat réalisé avec addition d'un sel déliquescent ou absorbant l'humidité
15 (tel que chlorure de calcium) est enduit de polyoléfine sur les deux côtés, pour obtenir du papier RC ayant une teneur en eau de 5,5 - 7,5%; un papier RC réalisé par la méthode ordinaire sans utiliser l'un des moyens précités est soumis à une atmosphère à humidité élevée ou
20 est exposé à la vapeur pour ajuster la teneur en eau.

La "teneur en eau" est alors déterminée de la manière suivante : tout d'abord, il faut peser un papier RC d'une dimension déterminée et mesurer celui-ci pour obtenir "W". Ensuite, le poids sec absolu de
25 ce papier RC est mesuré pour obtenir W₀. La teneur en eau est obtenue d'après les poids résultants W et W₀, conformément à la formule suivante :

$$\text{Teneur en eau (\%)} = \frac{W - W_0}{W} \times 100$$

30

L'halogénure d'argent utilisé pour la présente invention peut être l'un des sels suivants, par exemple chlorure d'argent, bromure d'argent, chlorobromure d'argent ou l'un de ces halogénures d'argent combiné
35 avec de l'iodure d'argent.

L'halogénure d'argent utilisé dans la présente invention est, de préférence, du chlorobromure d'argent ou du chloro-iodobromure d'argent contenant de 1 à 4 moles % de bromure.

5 Si la quantité de bromure est inférieure à 1 mole %, la densité de l'image obtenue est faible et, si cette teneur est supérieure à 4 moles %, le matériau photosensible ainsi obtenu présente des caractéristiques de traitement inférieures et une diminution de la densité
10 de l'image, ou bien une diminution du contraste peut se produire lorsqu'on utilise une solution de traitement épuisée.

Dans la présente invention, le pH de l'émulsion d'halogénure d'argent et de la couche inférieure est, de
15 préférence, égal à 4,5 ou moins et, lorsqu'on utilise un tel pH, le matériau de transfert par diffusion qui présente une excellente stabilité au cours du temps (stabilité au stockage) et qui fournit une image avec points moins irréguliers, peut être obtenu.

20 L'émulsion d'halogénure d'argent peut également être soumise à sensibilisation spectrale au bleu, au vert et au rouge. Ceci peut être obtenu en ajoutant des colorants de sensibilisation tels que mérocyanine, colorants à la cyanine, etc.

25 D'autre part, l'émulsion d'halogénure d'argent peut être soumise à sensibilisation chimique avec différents sensibilisants tels que sensibilisants au soufre (par exemple, hypo, thio-urée, gélatine contenant du soufre instable), des sensibilisants avec métaux nobles
30 (par exemple, chlorure d'or, thiocyanate d'or, chloro-platinate d'ammonium, nitrate d'argent, sels de palladium, sels de rhodium, sels d'iridium et sels de ruthénium), les composés de polyalkylène polyamine mentionnés dans le brevet U.S. n° 2.518.698, l'acide imino-amino-
35 méthane-sulfinique mentionné dans le brevet allemand

n° 1.020.864 et les stabilisateurs de la réduction (par exemple chlorure stanneux).

Une couche de support est réalisée, de préférence, sur le verso du support RC et contient un colloïde hydrophile en quantité nécessaire pour maintenir l'équilibre contre l'ondulation avec le côté de la couche photosensible. Cette quantité dépend de la quantité totale de colloïde hydrophile sur le côté de la couche photosensible et de la quantité de pigment blanc inorganique.

La couche d'émulsion d'halogénure d'argent de la présente invention peut être améliorée pour ce qui concerne la reproductibilité de l'image si on l'utilise en combinaison avec une sous-couche anti-halogénéation contenant un pigment noir.

D'autre part, la couche d'émulsion d'halogénure d'argent peut également être améliorée pour ce qui concerne la reproductibilité de l'image lorsqu'on l'utilise en combinaison avec une sous-couche anti-halogénéation contenant un pigment blanc.

La reproductibilité de l'image peut également être améliorée en utilisant une couche anti-halogénéation contenant un pigment noir et un pigment blanc en combinaison.

Les éléments constitutants du matériau de transfert par diffusion de la présente invention peuvent contenir en outre différents additifs.

Comme exemples d'additifs de ce genre on peut citer les antibrouillards et les stabilisateurs tels que les composés mercapto et tétrazaldène, les agents tensioactifs tels que les composés non ioniques comme, par exemple, la saponine, l'alkylbenzènesulfonate de sodium, les esters de sulfosuccinate et les alkylarylsulfonates tels que décrits dans le brevet U.S. n° 2.600.831 et les composés amphotères mentionnés dans le brevet U.S. n° 3.133.816, les agents mouillants tels

que cire, composés de polyol, les glycérides des acides gras supérieurs et les esters d'alcools supérieurs, les agents de mordantage tels que les composés de N-guanylhydrazone, les composés quaternaires de l'ammonium et
5 les composés d'amines tertiaires, les antibrouillards tels que diacétylcellulose, copolymères de styrène et de maléate de perfluoroalkylènesodium et les sels alcalins des produits de réaction du copolymère de styrène et d'anhydrique maléique et d'acide p-aminobenzène sulfoni-
10 que, les agents de mattage tels que l'ester de polyméthacrylate, le polystyrène, la silice colloïdale, les modificateurs des propriétés des films tels que les esters d'acrylate et différents latex, les agents épaississants tels que copolymère de styrène et d'acide maléique ainsi que ceux
15 mentionnés dans le brevet japonais Kokoku n° 36-21574, les anti-oxydants, les agents de développement et les ajusteurs de pH.

Plusieurs des couches colloïdes hydrophiles peuvent être appliquées séparément ou simultanément.

20 La méthode d'application peut être toute méthode déjà connue.

La solution de traitement utilisée pour le processus de transfert par diffusion peut contenir des matériaux alcalins tels que hydroxyde de sodium, hydroxyde
25 de potassium, hydroxyde de lithium et phosphate de sodium tribasique, des solvants d'halogénure d'argent tels que thiosulfate de sodium, thiocyanate d'ammonium, des composés d'imides cycliques et de l'acide thio-salicylique, des agents épaississants tels que sulfite de sodium,
30 des agents épaississants tels que hydroxyéthylcellulose et carboxyméthylcellulose, des anti-brouillards tels que bromure de potassium et 1-phényl5-mercaptotétrazole; des modificateurs de développement tels que composés du polyoxyalkylène et des composés onium; des agents
35 de développement tels que hydroquinone et 1-phényl-3-

-pyrazolidone et des alcanol-amines.

La présente invention sera décrite à l'aide des exemples non limitatifs ci-après.

5 EXEMPLE 1.

Une solution aqueuse de chlorure de sodium et de bromure de potassium et une solution aqueuse de nitrate d'argent sont ajoutées simultanément à raison de 5 ml/minute à une solution aqueuse de gélatine inerte
10 maintenue à 60°C, avec agitation vigoureuse pour obtenir une émulsion de chlorobromure d'argent contenant 2% de bromure. Les grains d'halogénure d'argent étaient en général de forme cubique, avec une granulométrie moyenne de 0,32 μ , tandis que 90% en poids ou davantage du total
15 des grains étaient compris dans la plage de $\pm 30\%$ par rapport à la granulométrie moyenne.

L'émulsion a été précipitée et lavée avec de l'eau et re-dissoute, puis a été soumise à sensibilisation au soufre et à sensibilisation à l'or avec thiosulfate
20 de sodium et chloro-aurate de potassium. On a ajouté à l'émulsion résultante un colorant de sensibilisation pour effectuer une sensibilisation orthochromatique et un agent tensioactif pour préparer l'émulsion.

Sur un côté d'un support en papier de 110 g/m²
25 enduit de polyéthylène sur les deux faces, on a appliqué une sous-couche constituée de 4 g/m² de gélatine contenant 0,5 g/m² de noir de carbone, 0,8 g/m² d'hydroquinone et 0,2 g/m² de 1-phényl-4,4-diméthyl-3-pyrazolidone pour servir de couche anti-halogénéation, et on a appliqué
30 sur cette sous-couche une couche d'émulsion constituée d'une émulsion ainsi obtenue, de façon à ce que la quantité d'argent appliquée soit de 1,3 g/m², que la quantité de gélatine appliquée soit de 2,0 g/m² et que la quantité d'hydroquinone soit de 0,3 g/m².

35 La sous-couche et la couche d'émulsion avaient

toutes deux un pH de 4.0. Sur la face opposée (verso) du support, on a appliqué une couche de gélatine (contenant des particules de silice) nécessaire pour contrôler l'ondulation et ayant un pH de 4,5.

- 5 Après séchage, les échantillons ont été chauffés pendant 6 jours dans les conditions de 35°C humidité relative 60%.

Toutes les couches de gélatine contenaient de la 2,4-dichloro-6-hydroxy-S-triazine (sel sodique) comme durcissant. La quantité de durcissant a été modifiée de façon à ce que, lorsque l'échantillon était immergé dans une solution aqueuse de NaOH à 0,1N à 20°C pendant une minute après le chauffage mentionné ci-dessus, la quantité de solution absorbée par la sous-couche et la
15 couche d'émulsion avait la valeur indiquée au tableau suivant ($\pm 5\%$). La teneur en eau du papier RC est celle indiquée dans le tableau ci-après. On a ainsi préparé les échantillons A-L.

20

Teneur en eau de RC (%)	Quantité de solution absorbée (ml)			
	3	4.5	6	7.5
4.5	A	B	C	D
25 6.5	E	F	G	H
8.5	I	J	K	L

- 30 Une partie de ces échantillons a été stockée pendant 7 jours dans les conditions de 50°C et humidité relative 80%.

Ces échantillons ont été exposés à travers un coin, avec des variations de densité de 0,05 chacune. Ces échantillons ont été amenés en contact étroit avec
35 le matériau recevant l'image MITSUBISHI ONE STEP PC et

ont été traités dans un dispositif de traitement classique ayant une solution de traitement de transfert par diffusion indiqué ci-après et, après 60 secondes, ils ont été séparés l'un de l'autre. La température de traitement était de 25°C. La solution de traitement par transfert par diffusion était

	EDTA	1 g
	Sulfite de sodium anhydre	60 g
10	Thiosulfate de sodium (5H ₂ O)	15 g
	KBr 1 g	
	1-phényl-5-mercaptotétrazole	0,05 g
	N-méthyléthanolamine	40 ml
	N-méthyl-diéthanolamine	40 ml
15	Eau pour compléter à 1 litre	

En utilisant de l'ARTGRAPHICA 601 II fabriqué par Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. comme caméra de traitement, on a photographié un original comprenant des fines lignes ayant une largeur de 10 μ , 20 μ , 30 μ , ..., 100 μ avec des différences égales de 10 μ sur des échantillons A-L, et on l'a ensuite soumis au même traitement que celui décrit ci-dessus, pour obtenir des images de fines lignes.

Les résultats sont indiqués au tableau 1.

Au tableau 1, D_T signifie densité de transmission et L signifie différence entre un logarithme d'exposition relative à la densité minimale + 0,02 et un logarithme d'exposition relative à une densité de 2,0.

La reproductibilité des fines lignes est exprimée par la largeur de ligne minimale reproductible (ligne indiquée positive) (μ m).

TABLEAU 1

5	Echantillon	35°C, 60% humidité relative 6 jours			50°C, 80% humidité relative, 7 jours		
		D _T	L	Reproducti- bilité des fines lignes (µm)	D _T	L	Reproducti- bilité des fines lignes (µm)
10	A	3.3	0.32	28	3.1	0.35	38
	B	3.6	0.31	28	3.4	0.32	41
	C	3.5	0.32	31	3.4	0.32	42
	D	3.4	0.31	32	3.4	0.32	44
15	E	3.3	0.33	28	2.6	0.37	30
	F	3.6	0.31	29	3.5	0.32	31
	G	3.5	0.31	30	3.4	0.32	33
	H	3.5	0.31	33	3.4	0.32	39
20	I	3.4	0.32	28	2.1	0.43	32
	J	3.6	0.32	30	2.4	0.42	33
	K	3.6	0.31	31	2.6	0.40	34
	L	3.5	0.30	31	2.9	0.38	36

Comme on peut le voir d'après le tableau 1, les échantillons F et G de la présente invention pré-
sentaient des faibles modifications de leurs caracté-
ristiques même après avoir été stockés et présentaient
une reproductibilité excellente et stable des lignes
fines, avec une densité élevée et un contraste élevé.
EXEMPLE 2.

Les couches ont été appliquées sur un support
ayant une teneur en eau de 4%, 5%, 6%, 7%, 8% ou 9%
en papier RC de la même manière qu'à l'exemple 1, sauf

- . que la quantité de durcissant dans toutes les couches de gélatine était de 7 mg pour 1 g de gélatine. La quantité de solution absorbée a été mesurée de la même manière qu'à l'exemple 1, pour obtenir $5,0 \pm 0,2$ ml pour 1 g de gélatine dans tous les échantillons.
- 5 Les résultats des essais effectués de la même manière qu'à l'exemple 1 sont indiqués au tableau 2.

TABLEAU 2

Echantil- lon	Teneur en eau de RC (%)	35°C, 60% humidité relative 6 jours				50°C, 80% humidité relative 7 jours			
		DT	L	Reproductibilité des fines lignes (μm)		DT	L	Reproductibilité des fines lignes (μm)	
M	4	3.6	0.30	32		3.5	0.31	45	
N	5	3.5	0.31	31		3.4	0.32	38	
O	6	3.5	0.31	30		3.4	0.32	32	
P	7	3.5	0.31	30		3.3	0.33	31	
Q	8	3.4	0.31	30		2.9	0.36	32	
R	9	3.4	0.31	30		2.4	0.40	32	

Comme on peut le voir d'après le tableau 2, les échantillons Q et P de la présente invention présentaient de faibles modifications de caractéristiques même après avoir été stockés et présentaient une reproductibilité
5 excellente et stable des lignes fines , avec une densité élevée et un contraste élevé.

EXEMPLE 3.

On a préparé des échantillons de la même ma-
10 nière qu'à l'exemple 1, sauf que la quantité de gélatine dans la sous-couche anti-halogénéation de l'échantillon F était de 2 g/m², 4 g/m² (échantillon F) et 8 g/m². Les échantillons ont été essayés de la même manière qu'à l'exemple 1 et les résultats sont indiqués au
15 tableau 3.

Comme on peut le voir d'après le tableau 3, c'est l'échantillon F, qui a un colloïde hydrophile sur le côté de la couche d'émulsion compris dans la gamme de 5 à 8 g/m², qui est l'échantillon à préférer.

7 jours

Echantil- lon	Gélatine dans la sous-couche (g/m²)	35°C, 60% humidité relative 6 jours				50°C, 80% humidité relative			
		DT	L	Reproducti- bilité des fines lignes (µm)	DT	L	Reproducti- bilité des fines lignes (µm)		
F	4	3.6	0.31	29	3.5	0.32	31		
F'	5	3.3	0.29	32	3.2	0.30	35		
F''	6	3.4	0.33	30	3.1	0.35	33		

R E V E N D I C A T I O N S

1. Matériau photosensible pour procédé de transfert par diffusion qui est traité en contact avec un matériau recevant l'image dans une solution de traitement pour procédé de transfert par diffusion de complexe d'argent, dans lequel au moins l'une des couches d'émulsion d'halogénure d'argent et une couche de colloïde hydrophile qui sont perméables à l'eau sont placées sur un support qui contient un agent de développement à l'hydroxybenzène lorsque les couches sur le côté enduit d'une couche d'émulsion sont immergées dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,1N à 20°C pendant une minute, la quantité de solution absorbée dans les couches est de 3,5 à 7,0 ml pour 1 g de colloïde hydrophile, et le support comprend un papier enduit sur les deux faces de résine polyoléfine et a une teneur en eau de 5,5 à 7,5%.

2. Matériau photosensible selon la revendication 1, qui a une sous-couche anti-halogénéation entre le support et la couche d'émulsion d'halogénure d'argent.

3. Matériau photosensible selon la revendication 1, dans lequel la quantité totale de colloïde hydrophile dans les couches du côté de la couche d'émulsion est de 5 à 8 g/m².

4. Matériau photosensible selon la revendication 2, dans lequel l'agent de développement est contenu dans la sous-couche.

5. Matériau photosensible selon la revendication 1, dans lequel les couches contiennent au moins un durcissant.

6. Matériau photosensible selon la revendication 1, dans lequel la résine polyoléfine appliquée sur le papier est du polyéthylène.

7. Matériau photosensible selon la revendica-

tion 2, dans lequel la couche d'émulsion et la sous-couche ont un pH de 4,5 ou moins.

8. Procédé de transfert par diffusion de complexe d'argent pour produire des images en utilisant
5 le matériau photosensible de la revendication 1.

9. Procédé de transfert par diffusion qui comprend le traitement du matériau photosensible de la revendication 1 en contact avec un matériau recevant l'image.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8901357
BO 2071

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y,D	US-A-4302526 (I. KOHMURA ET AL.) * colonne 2, ligne 59 - colonne 3, ligne 62; revendications *exemple 1* ---	1-9	G03C8/06
Y	FR-A-2412098 (AGFA-GEVAERT) * page 7, ligne 32 - page 8, ligne 4; revendications *exemple 1 ---	1-6, 8, 9	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 84 (P-556)(2531) 13 mars 1987, & JP-A-61 238055 (MITSUBISHI PAPER MILLS) 23 octobre 1986, * le document en entier * ---	1, 5, 7-9	
Y	CH-A-474090 (EASTMAN KODAK) * colonne 3, lignes 50 - 54; revendications * ---	1, 2, 4, 5, 8, 9	
E,L	EP-A-402523 (MITSUBISHI PAPER MILLS) * revendications *exemple 1* -----	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			G03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE 29 MAI 1991		PHILOSOPH L.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8901357
BO 2071

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29/05/91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4302526	24-11-81	JP-C- 1256938	29-03-85
		JP-A- 55065942	17-05-80
		JP-B- 59033891	18-08-84

FR-A-2412098	13-07-79	BE-A- 872252	25-05-79
		CA-A- 1124127	25-05-82
		CH-A- 641900	15-03-84
		DE-A- 2853711	21-06-79
		GB-A, B 2011103	04-07-79
		JP-C- 1403670	09-10-87
		JP-A- 54099436	06-08-79
		JP-B- 62011334	12-03-87
		NL-A- 7811921	31-05-79
US-A- 4242436	30-12-80		

CH-A-474090	15-06-69	BE-A- 697246	02-10-67
		DE-A- 1547799	04-12-69
		FR-A- 1521738	
		GB-A- 1181785	18-02-70

EP-A-402523	19-12-90	Aucun	
